新颖的银(I)催化磺酰氯与芳香端炔的反应

邓桂胜^{*,a,b} 孙腾飞^a 周佳^a^(a) 湖南师范大学化学化工学院 长沙 410081)^(b) 湖南师范大学化学生物学及中药分析教育部重点实验室 长沙 410081)

摘要 报道银(I)催化芳香端炔与磺酰氯的新颖反应. 该反应出乎意料地得到烯基砜, 产率 47%~72%, 并且具有 Z 选择性. 提出了自由基催化循环机理, 解释了烯基砜的形成及烯基砜的立体化学结果.

关键词 炔烃; 磺酰氯; 烯基砜; 银盐; 炔基银

A Novel Silver(I)-Catalyzed Reaction of Terminal Arylacetylenes with Sulfonyl Chlorides

Deng, Guisheng^{*,a,b} Sun, Tengfei^a Zhou, Jia^a^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081)^(b) Key Laboratory of Chemical Biology & Traditional Chinese Medicine Research (Hunan Normal University), Ministry of Education, Changsha 410081)

Abstract A novel reaction of terminal arylacetylenes with sulfonyl chlorides was performed in the presence of a silver(I) catalyst. Vinyl sulfones were obtained in 47%~72% yields. A free radical mechanism for the catalytic cycle has been proposed to account for the formation of products and the stereochemical outcome of vinyl sulfones.

Keywords alkynes; sulfonyl chlorides; vinyl sulfones; silver salt; alkynyl silver

磺酰氯与炔烃和炔的加成是知名的 Kharasch 反应. 例如, 酸催化磺酰氯、芳炔(或烯炔)和水三者通过离子机理反应, 产生相应的 β -酮基或 β -羟基砜^[1]. 自由基源、紫外光、热分解和过渡金属诱导磺酰氯与炔烃^[2~6]和炔炔^[7]的反应, 不脱去 SO_2 ^[2~4]或脱去 SO_2 ^[3,5], 产生相应的 β -卤代砜、 β -卤代烯基砜、烷基或烯基卤化物. 特别是, 与热或光学过程相比, 过渡金属催化的 Kharasch 反应具有独特的反应机理^[2,3,5,6].

普遍认为, 过渡金属催化的 Kharasch 反应是通过原子转移自由基加成(ATRA)机制进行(Scheme 1)^[2,3,5,7]. 首先, 金属(M^{n+})与 RSO_2X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)反应, 生成 $\text{RSO}_2\cdot$ (或 $\text{R}\cdot$)自由基和金属卤化物($\text{M}^{n+1}-\text{X}$). 然后, 形成的自由基与烯键或炔键加成, 产生自由基 $\text{R}''\cdot$ (引发). 自由基 $\text{R}''\cdot$ 随后从金属卤化物($\text{M}^{n+1}-\text{X}$)中夺取卤原子(一个配体转移过程), 形成的 β -卤代砜或 β -卤代烯基砜, 金属中心被还原到初始氧化态, 开始新的催化循环(增长).

几种过渡金属, 如铜^[8~11]、钇^[3,12]及钼^[13]促使这种

Scheme 1

转换. 然而, 迄今没有 Ag(I) 介入磺酰氯与炔反应的报道. 基于探讨磺酰氯与炔之间新反应的兴趣^[14], 本文描述使用银化合物作为催化剂合成烯基砜的新方案(Scheme 2). 同时, 对反应机理进行了初步探讨, 提出合理的催化循环机理.

* E-mail: gsdeng@hunnu.edu.cn

Received April 11, 2012; revised June 7, 2012; published online June 19, 2012.

Scheme 2

1 结果与讨论

在氮气保护下, 20 °C, 湿的四氢呋喃(THF)中, 使用 1 equiv. 银化合物, 考察苯乙炔(**1a**)和对甲苯磺酰氯(**2a**)的反应. 结果见表 1. 不使用银化合物时, 未观察到苯乙炔(**1a**)与对甲苯磺酰氯(**2a**)反应(表 1, Entry 1). 这个方案的第一阶段是, 对易获得的银化合物进行筛选. 第一考察的是氧化银. 惊讶发现, 在这种反应条件下, 仅仅得到对甲苯基苯乙烯基砜(**3a**), 产率 29%(表 1, Entry 2). 可以断定, 氧化银会被反应过程中产生的氯化氢消耗. 因此, 加入三乙胺或吡啶作为酸的俘获剂, 产率分别为 34% 和 40%(表 1, Entries 3 和 4), 略有改善. 显然, 酸和碱并不有效促进该反应的进行^[1]. 当使用吡啶作为添加剂时, 反应性略有提高, 但对甲苯基苯乙烯基砜(**3a**)的选择性下降. 当使用 1 equiv. AgNO₃, Ag₂CO₃, CF₃CO₂Ag, CF₃SO₃Ag 或 CH₃CO₂Ag 时, 观察到类似的结果(表 1, Entries 5, 6 和 8~11). 表明, 银化合物的存在是该反应能否进行的关键. 在上述考察的银化合物中, AgNO₃ 提供了较好的结果. 值得注意的是, 在 1

equiv. CuCl 存在下, 银化合物介入的反应效率稍微下降(表 1, Entry 7). 在此情况下, 通过薄层色谱, 观察到很多不明的副产物. 这也许是由于 CuCl 介入的副反应所致^[8a].

使用 10 mol% AgNO₃, 反应 16 h, 提供相应的产物 **3a**, 产率达到 56%(表 1, Entry 12). 因此, 催化量 AgNO₃ 比等物质的量的 AgNO₃ 更好. 在等物质的量的 AgNO₃ 存在下, 苯乙炔 **1a** 几乎立即全部形成颗粒状的相应炔基银固体, 表明反应可能是通过炔基银中间体进行的. 在湿的 THF 中, 形成的炔基银固体难以溶解导致反应速率降低. 同时, 可以推断, 在这个反应过程中 AgNO₃ 会转化成 AgCl. 催化量 AgNO₃ 能有效促使反应进行, 表明 AgCl 也能介入这个反应. 为此, 考察几种卤化银催化这个反应的可能性. 与 AgNO₃ 的催化活性相比, 在考察的卤化银中, AgF 比 AgNO₃ 更有效(表 1, Entry 13), AgCl 需要更长的反应时间(表 1, Entry 14), AgBr 和 AgI 无任何反应(表 1, Entries 15 和 16). 一个合理的解释是, 在湿的四氢呋喃中, AgX (X=Br, I) 的溶解度比炔基银低得多, 相应的炔基银无法形成.

值得注意的是, 反应结果也依赖于所使用溶剂. 使用 1 equiv. AgNO₃, 湿的乙二醇二甲醚(DME)作溶剂时, 苯乙炔 **1a** 和 TsCl **2a** (1 : 1 等物质的量的比)之间无任何反应. 特别是, 在湿的 DMF, DMSO, CH₂Cl₂ 或 1,2-二氯甲烷中, 通过薄层色谱法, 没有检测到产物 **3a**, 反应只

表 1 银化合物对苯乙炔(**1a**)与对甲苯磺酰氯(**2a**)选择性反应形成烯基砜(**3a**)的影响

Table 1 Effect of silver compounds on the selective formation of vinyl sulfone **3a** using phenylacetylene (**1a**) and *p*-tosyl chloride (**2a**) as model

Entry	Ag compound (amount)	Additive	Reaction time/h	Yield ^c / % of 3a (Z : E) ^e
1 ^a	None	Et ₃ N	36	NR ^d
2 ^a	Ag ₂ O (1 equiv.)	None	36	29
3 ^a	Ag ₂ O (1 equiv.)	Et ₃ N	36	34
4 ^a	Ag ₂ O (1 equiv.)	Pyridine	36	40
5 ^a	AgNO ₃ (1 equiv.)	None	36	53
6 ^a	AgNO ₃ (1 equiv.)	Et ₃ N	36	57
7 ^a	AgNO ₃ (1 equiv.)	Et ₃ N/CuCl	36	46
8 ^a	Ag ₂ CO ₃ (1 equiv.)	Et ₃ N	36	40
9 ^a	CF ₃ CO ₂ Ag (1 equiv.)	Et ₃ N	36	46
10 ^a	CF ₃ SO ₃ Ag (1 equiv.)	Et ₃ N	36	33
11 ^a	CH ₃ CO ₂ Ag (1 equiv.)	Et ₃ N	36	50
12 ^b	AgNO ₃ (10 mol%)	None	16	56 (2 : 1)
13 ^b	AgF (10 mol%)	None	10	69 (2 : 1)
14 ^b	AgCl (10 mol%)	None	30	41 (2 : 1)
15 ^b	AgBr (10 mol%)	None	40	NR ^d
16 ^b	AgI (10 mol%)	None	40	NR ^d

^a Molar ratio of phenylacetylene to TsCl is 1 : 1; ^b molar ratio of phenylacetylene to TsCl is 1 : 0.5; ^c isolated yield; ^d no reaction; ^e determined by ¹H NMR (500 MHz) of the crude product.

形成难以分辨的化合物. 此外, 湿的 1,4-二氧六环、四氢呋喃/水($V:V=1:1$)或湿的 CH_3CN 作为溶剂, 反应 36 h 得到相同的产物 **3a**, 总产量分别达 24%, 43%, 13%. 湿的四氢呋喃作溶剂, 反应结果最好, **3a** 的产率达 53%(表 1, Entry 5).

由此, 优化反应条件如下: 氮气氛, 湿的四氢呋喃(THF)作溶剂, 20 °C, 10 mol% 氟化银. 在此优化反应条件下, 进一步考察磺酰氯与各种炔烃的反应, 以便确定所适用的磺酰氯和炔烃类型及取代基效应. 这些研究的结果见表 2.

各种芳香端炔与芳磺酰氯反应产生烯基磺 **3**, 产率中等至良好(表 2, Entries 1~10). 甲磺酰氯比芳磺酰氯的活性差, 需要更长的反应时间(表 2, Entries 11, 12). 在上述所有反应中, 产物烯基磺 **3** 具有 *Z* 型选择性. 同时, 相应的 β -酮基磺作为副产物形成, 产率 10%~15%. 改变芳香端炔和芳磺酰氯芳环上的取代基, 通常并不显著影响反应活性和选择性. 但是, 当使用对硝基苯乙炔及脂肪族端炔例如 1-己炔和 4-戊炔酸等时, 即使大大延长反应时间, 反应也不发生(表 2, Entries 13~17). 这可能对硝基苯乙炔基银及脂肪族炔基银比通常的芳香炔基银的反应活性小的缘故. 链中炔烃, 例如 1-苯基-1-丁炔, 不生成相应的烯基磺. 一个合理的解释是, 反应经炔基银中间体进行, 由于链中炔烃不能形成炔基银中间体, 故不发生类似反应(表 2, Entry 18).

使用硝酸银进行一系列的控制实验, 以便探讨这种反应的机理. (1)在所有情况下, 硝酸银催化芳香端炔与磺酰氯的反应完全被氧气抑制(Scheme 3, A), 可能是由于为了延长自由基诱导期所致, 强烈暗示反应具有自由基特性^[7b]. (2)在所有情况下, β -氯烯基磺 **4**^[7a~7b] (Scheme 3, B)及脱磺基偶联的烯基磺 **5** (Scheme 3, C)均未检测到. 这清楚表明, 所描述的条件并不利于普遍接受的烯基自由基从金属卤化合物夺取卤原子的配体转移过程^[7b]. (3)使用苯乙烯代替苯乙炔作为底物, 反应根本不发生, 无相应 β -氯乙基磺 **7** 形成(Scheme 3, F), 表明不发生氯原子转移自由基加成反应. 自由基引发剂, 如过氧苯甲酸酐并不引发反应, 推断这个反应不通过形成 $\text{RSO}_2\cdot$ 自由基引发^[2~4]. (4)此外, 在竞争性实验中, 苯乙烯完全抑制 AgNO_3 催化对甲苯磺酰氯与苯乙炔的反应(Scheme 3, D). 它可以归因于苯乙烯与炔基银间的 π -络合作用^[15], 阻止了炔基银与甲苯磺酰氯的作用. (5)当使用 1 equiv. CaH_2 作为添加剂以便除去反应体系中的水时, 苯乙炔和甲苯磺酰氯之间反应形成对甲苯基苯乙烯基磺的产率下跌达 30%. 这清楚地表明, 水在反应中扮演起重要的角色. 在四氢呋喃和 D_2O ($V:V=5:1$)的混合溶剂中反应时, 只获得 1,2-二氘代对甲苯基苯乙烯基磺 **6**, 产率 66% (Scheme 3, E). 这清楚地表明产物 **3a** 分子中两个烯氢都来源于水. (6)在硝酸银催化芳香端炔与

表 2 氟化银催化各种芳炔 **1** 与磺酰氯 **2** 的反应

Table 2 Silver fluoride-catalyzed reactions of a variety of alkynes **1** with sulfonyl chlorides **2**

Entry ^a	Product 3	R	R'	R''	Reaction time/h	Yield ^b / % of 3 (<i>Z</i> : <i>E</i>) ^c
1	3a	Ph	H	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	10	69 (2 : 1)
2	3b	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	14	71 (2 : 1)
3	3c	<i>p</i> - <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	H	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	12	69 (3.3 : 1)
4	3d	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	8	60 (2 : 1)
5	3e	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	12	65 (1.5 : 1)
6	3f	Ph	H	Ph	20	70 (2 : 1)
7	3g	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	Ph	6	67 (3 : 1)
8	3h	<i>p</i> - <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	H	Ph	16	68 (1.5 : 1)
9	3i	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	Ph	15	72 (1.7 : 1)
10	3j	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	Ph	9	62 (1.5 : 1)
11	3k	Ph	H	CH ₃	24	48 (1.5 : 1)
12	3l	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₃	24	47 (1.5 : 1)
13	3m	<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄	H	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	48	NR ^d
14	3n	HOOC(CH ₂) ₂	H	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	48	NR ^d
15	3o	CH ₃ (CH ₂) ₃	H	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	48	NR ^d
16	3p	CH ₃ (CH ₂) ₃	H	Ph	48	NR ^d
17	3q	CH ₃ (CH ₂) ₃	H	CH ₃	48	NR ^d
18	3r	Ph	Et	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	48	NR ^d

^a Molar ratio between alkyne and TsCl is 1 : 0.5, using 10 mol% of AgF; ^b isolated yield; ^c determined by ¹H NMR (500 MHz) of the crude product; ^d no reaction.

Scheme 3

磺酰氯反应过程中, 用湿的淀粉-KI 试纸检测反应混合物, 发现呈蓝色, 有理由推断反应可能产生了次氯酸 (Scheme 3, E). (7)在相同反应条件下, 相对不稳定的 *cis*-对甲苯基苯乙炔基砷(*Z*-**3a**)不能异构化成相对稳定的 *anti*-对甲苯基苯乙炔基砷(*E*-**3a**) (Eq. 1), 表明这两个异构体是通过不同的途径形成. (8)将苯乙炔与当量的硝酸银反应, 分离得到纯的苯乙炔基银, 然后让其在氮气中室温下与对甲苯磺酰氯反应, 同样得到产物 **3a**, 并且 *Z*-**3a** : *E*-**3a** 同样为 2 : 1 (Eq. 2). 可以断定, Ag(I)介入的芳香端炔与磺酰氯的反应是通过炔基银中间体进行的.

基于这些竞争实验结果, 得出下列结论: *Z* 和 *E* 烯基砷是通过两个途径产生, 并且该反应不同于 CuCl 催化磺酰氯与炔烃的反应^[7a,7b]. 这促使我们提出可能的反应机理, 以便合理解释 *Z* 和 *E* 烯基砷 **3** 的形成及反应的立体选择性.

在银盐存在下, 末端炔烃 **1** 形成炔基银 **8**^[16]. 虽然没有获得 Ag(II)及 Ag(III)中间体的确凿证据, 根据文献^[17]和基于 Truce 和 Simmsa 提出并广为接受的“反式加成规则”^[7b,18], 可以推测, 磺酰氯 **2** 通过四元环过渡态 TS-1 与炔基银 **8** 反式加成, 提供动力学控制的反式烯基银(II)自由基 *E*-**9**. 反式烯基银(II)自由基 *E*-**9** 通过烯碳自

由基近似 sp 杂化的过渡态部分转化成顺式烯基银(II)自由基 *Z*-**9**^[19,20]. 反式烯基银(II)自由基 *E*-**9** 应比顺式烯基银(II)自由基 *Z*-**9** 稳定 (Scheme 4).

Scheme 4

随后, 反式烯基银(II)自由基 *E*-**9** 通过五元过渡态 TS-2 从水分子夺取 H 原子, 产生的烯基银(III)中间体 **10**, 随后消除了次氯酸, 形成烯基银(I) **11**. 然后, 烯基银(I) **11** 从氯化氢或硝酸中夺取 H^+ , C—Ag 键断裂主要形成顺式烯基砷 *Z*-**3** (Scheme 5).

Scheme 5

同时, 次要的顺式烯基银(II)自由基 **Z-9** 通过五元过渡状态 TS-4 从水分子中夺取 H 原子, 形成乙烯基银(III)中间体 **12**. 消除次氯酸, 产生的烯基银(I) **13**, 再酸解断裂 C—Ag 键, 形成反式烯基砜 **E-3** (Scheme 6).

Scheme 6

基于上述产物形成机理, 我们概括出一个可能的催化循环(Scheme 7). 催化周期可能始由炔基银与磺酰氯反式加成, 随后从 H₂O 分子中夺取 H 原子, 并消除次氯酸形成烯基银, 烯基银质子化开始新的催化循环.

Scheme 7

2 结论

总之, 我们描述了银(I)催化芳香端炔与磺酰氯的反应, 该反应不需任何添加剂即可顺利进行. 反应意外地形成烯基砜 **3**, 产率中等至良好. 此处描述的反应完全不同于文献报道的 Kharasch 反应(形成 β -卤代烯基砜). 然而, 银(I)催化的反应机理目前仍不清楚. 反应机理及合成应用正在进一步探讨中.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所有湿的溶剂含水量 1%. 熔点通过 YRT-3 仪测量, 但未校正; 红外光谱(IR)通过 NICOLET NEXUS TT-IR 仪记录; ¹H NMR 和 ¹³C NMR 使用 Bruker Avance-500 光谱仪记录, TMS 作为内标, CDCl₃ 作溶剂; MS(FAB)和

HRMS 分别使用 Waters ZQ2000 和 Bruker APEX IV 检测. 使用默克公司 25 薄层铝板材(硅胶 60 GF 254, 0.25 nm)进行薄层色谱法监测反应. 通过硅胶 ZCX- α (300~400 目)制备柱色谱分离纯化产品.

3.2 银(I)-介入炔 1 与磺酰氯 2 反应的一般过程

以苯乙炔(**1a**)与对甲苯磺酰氯(**2a**)为例. 在氮气氛下和 16 mL 四氢呋喃中, 将苯乙炔(**1a**) (1 mmol, 102 mg, 110 L)加入到 AgF (6 mg, 0.05 mmol) 和对甲苯磺酰氯(**2a**) (95 mg, 0.5 mmol)的悬浮液中. 在 20 °C, 混合物搅拌 10 h. 反应进程通过薄层色谱法监视分析. 反应混合物减压浓缩. 残留物用 *V*(乙酸乙酯): *V*(石油醚)=1:4 作洗脱液柱层析分离纯化, 得无色固体 **3a**^[14]. **3a** 是 **Z-3a** 和 **E-3a** 混合物(88 mg, 产率 69%, **Z-3a**: **E-3a**=2:1). **Z-3a**: ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.68 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.54~7.56 (m, 2H), 7.38~7.39 (m, 3H), 7.23 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.05 (d, *J*=12.0 Hz, 1H), 6.50 (d, *J*=12.5 Hz, 1H), 2.38 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125.8 MHz) δ : 144.34, 141.09, 138.12, 132.39, 131.27, 130.17, 129.62, 129.09, 128.06, 127.57, 21.60. **E-3a**: ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.82 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.69 (d, *J*=15.0 Hz, 1H), 7.45~7.47 (m, 2H), 7.33~7.36 (m, 3H), 7.23 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.85 (d, *J*=15.5 Hz, 1H), 2.43 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125.8 MHz) δ : 144.45, 141.96, 137.74, 132.44, 131.15, 130.01, 129.71, 128.55, 127.71, 127.64, 21.64. **Z-3a** and **E-3a**: IR (KBr) ν : 3057, 2924, 1680, 1597, 1575, 1493, 1448, 1401, 1301, 1212, 1144, 1085, 1030, 1018, 974, 922, 857, 812, 747, 692, 664, 634, 615, 604, 558, 538 cm⁻¹.

3b: **Z-3b** 和 **E-3b** 的混合物(**Z-3b**: **E-3b**=2:1), 产率 71%, 无色固体^[14,21]. **Z-3b**: ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.72 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.50 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.24 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.14 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 6.97 (d, *J*=12.0 Hz, 1H), 6.41 (d, *J*=12.0 Hz, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.35 (s, 3H); **E-3b**: ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.81 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.35 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.32 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.18 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.62 (d, *J*=15.5 Hz, 1H), 6.79 (d, *J*=15.5 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.38 (s, 3H). **Z-3b** and **E-3b**: IR (KBr) ν : 3052, 2922, 2866, 1673, 1652, 1606, 1568, 1510, 1494, 1455, 1411, 1380, 1300, 1181, 1144, 1084, 1039, 1018, 977, 864, 814, 787, 760, 744, 713, 673, 657, 626, 580, 560, 542 cm⁻¹.

3c: **Z-3c** 和 **E-3c** 的混合物(**Z-3c**: **E-3c**=3.3:1), 产率 69%, 无色固体^[14]. **Z-3c**: ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.70 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.52 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.35 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.22 (d, *J*=7.5 Hz, 2H), 7.00 (d, *J*=

12.0 Hz, 1H), 6.44 (d, $J=12.0$ Hz, 1H), 2.38 (s, 3H), 1.31 (s, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz) δ : 153.25, 144.15, 140.95, 135.22, 130.30, 129.53, 129.47, 127.57, 125.07, 34.83, 31.18, 21.59. **E-3c**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.81 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J=15.0$ Hz, 1H), 7.41 (d, $J=9.0$ Hz, 4H), 7.31 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.80 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 2.43 (s, 3H), 1.30 (s, 9H). **Z-3c** and **E-3c**: IR (KBr) ν : 3049, 2962, 2868, 1672, 1603, 1559, 1508, 1463, 1407, 1364, 1313, 1301, 1268, 1183, 1145, 1109, 1185, 1018, 975, 906, 840, 813, 762, 744, 713, 696, 651, 628, 571, 532 cm^{-1} .

3d: **Z-3d** 和 **E-3d** 的混合物(**Z-3d** : **E-3d** = 2 : 1), 产率 60%, 无色固体^[14]. **Z-3d**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.68 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.27~7.29 (m, 2H), 7.23 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.15 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.02 (d, $J=12.0$ Hz, 1H), 6.49 (d, $J=12.0$ Hz, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.33 (s, 3H). **E-3d**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.82 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 7.33 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.27~7.29 (m, 2H), 7.22~7.24 (m, 2H), 6.83 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.33 (s, 3H). **Z-3d** and **E-3d**: IR (KBr) ν : 3048, 2922, 2865, 1683, 1613, 1597, 1485, 1455, 1407, 1379, 1301, 1176, 1146, 1085, 1039, 1018, 974, 916, 883, 842, 812, 776, 746, 714, 690, 664, 634, 613, 557, 543 cm^{-1} .

3e: **Z-3e** 和 **E-3e** 的混合物(**Z-3e** : **E-3e** = 1.5 : 1), 产率 65%, 无色固体^[22]. **Z-3e**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.75 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.65 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J=12.5$ Hz, 1H), 6.86 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 6.34 (d, $J=12.5$ Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 2.39 (s, 3H). **E-3e**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.81 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 7.41 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.70 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.42 (s, 3H). **Z-3e** and **E-3e**: IR (KBr) ν : 3057, 3004, 2935, 2839, 1674, 1602, 1572, 1510, 1460, 1445, 1423, 1305, 1260, 1174, 1144, 1084, 1028, 998, 977, 864, 834, 797, 753, 733, 689, 667, 627, 597, 581, 560, 532 cm^{-1} .

3f: **Z-3f** 和 **E-3f** 的混合物(**Z-3f** : **E-3f** = 2 : 1), 产率 70%, 无色固体^[14,23]. **Z-3f**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.79 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.52~7.55 (m, 3H), 7.43 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.32~7.33 (m, 3H), 7.07 (d, $J=12.0$ Hz, 1H), 6.52 (d, $J=12.0$ Hz, 1H). **E-3f**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.95 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 7.46~7.47 (m, 3H), 7.37 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.32~7.33 (m, 3H), 6.86 (d, $J=15.5$ Hz, 1H). **Z-3f** and **E-3f**: IR

(KBr) ν : 3059, 2926, 1683, 1607, 1575, 1493, 1478, 1446, 1304, 1228, 1146, 1085, 1028, 999, 974, 927, 856, 817, 774, 748, 717, 687, 660, 618, 563, 537 cm^{-1} .

3g: **Z-3g** 和 **E-3g** 的混合物(**Z-3g** : **E-3g** = 3 : 1), 产率 67%, 无色固体^[14]. **Z-3g**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.86 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.52~7.54 (m, 1H), 7.50 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J=12.5$ Hz, 1H), 6.44 (d, $J=12.5$ Hz, 1H), 2.36 (s, 3H). **E-3g**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.95 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 7.55~7.57 (m, 1H), 7.52 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.81 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 2.36 (s, 3H). **Z-3g** and **E-3g**: IR (KBr) ν : 3062, 2955, 2888, 1678, 1606, 1556, 1511, 1447, 1410, 1366, 1306, 1183, 1147, 1112, 1084, 1069, 1036, 956, 823, 789, 755, 655, 633, 595, 556, 525 cm^{-1} .

3h: **Z-3h** 和 **E-3h** 的混合物(**Z-3h** : **E-3h** = 1.5 : 1), 产率 68%, 无色固体. **Z-3h**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.82 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.51~7.54 (m, 3H), 7.43 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.03 (d, $J=12.0$ Hz, 1H), 6.46 (d, $J=12.5$ Hz, 1H), 1.31 (s, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz) δ : 153.36, 141.42, 141.21, 133.20, 130.29, 129.43, 128.89, 128.34, 127.58, 126.09, 125.40, 125.09, 34.82, 31.16. **E-3h**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.95 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J=15.0$ Hz, 1H), 7.50~7.54 (m, 3H), 7.40~7.44 (m, 4H), 6.82 (d, $J=15.0$ Hz, 1H), 1.31 (s, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz) δ : 155.02, 142.50, 141.01, 133.25, 130.03, 129.29, 128.47, 127.51, 126.33, 125.71, 34.99, 31.16. **Z-3h** and **E-3h**: IR (KBr) ν : 3057, 2962, 2906, 2868, 1683, 1652, 1606, 1558, 1508, 1477, 1463, 1446, 1409, 1364, 1304, 1270, 1201, 1147, 1085, 1023, 974, 841, 822, 732, 688, 635, 587, 543 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 300 (M^+), 285, 257, 221, 159, 144, 143 (100), 128, 115, 91, 77, 57, 39; HRMS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ [$\text{M}^+ + \text{H}$] 301.1262, found 301.1265.

3i: **Z-3i** 和 **E-3i** 的混合物(**Z-3i** : **E-3i** = 1.7 : 1), 产率 72%, 无色固体. **Z-3i**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.80 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.53~7.56 (m, 1H), 7.41~7.44 (m, 2H), 7.35 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.26~7.39 (m, 2H), 7.20~7.24 (m, 1H), 7.15 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.06 (d, $J=12.0$ Hz, 1H), 6.52 (d, $J=12.0$ Hz, 1H), 2.35 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz) δ : 141.70, 141.12, 137.64, 133.20, 132.23, 130.61, 130.52, 129.30, 128.84, 127.55, 127.19, 21.26. **E-3i**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.95 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J=15.0$ Hz, 1H), 7.60~7.62 (m, 1H),

7.53~7.56 (m, 2H), 7.29~7.30 (m, 2H), 7.23~7.26 (m, 2H), 6.84 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 2.35 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz) δ : 142.70, 140.89, 138.86, 133.30, 132.35, 132.04, 129.65, 129.14, 127.99, 127.63, 127.09, 21.25. **Z-3i** and **E-3i**: IR (KBr) ν : 3054, 2954, 2925, 1630, 1613, 1583, 1555, 1481, 1365, 1304, 1148, 1084, 1035, 998, 956, 841, 780, 746, 687, 659, 621, 585, 572, 542 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 258 (M^+), 227, 193, 178, 143, 142, 117, 116 (100), 107, 91, 77, 65, 39; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ [$\text{M}^+ + \text{H}$] 259.0793, found 259.0798.

3j: **Z-3j** 和 **E-3j** 的混合物(**Z-3j** : **E-3j** = 1.5 : 1), 产率 62%, 无色固体^[22]. **Z-3j**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.89 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.57~7.59 (m, 2H), 6.97 (d, $J=12.5$ Hz, 1H), 6.88~6.92 (m, 3H), 6.38 (d, $J=12.5$ Hz, 1H), 3.84 (s, 3H). **E-3j**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.96 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 7.56~7.57 (m, 2H), 7.44~7.50 (m, 5H), 6.73 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 3.86 (s, 3H). **Z-3j** and **E-3j**: IR (KBr) ν : 3056, 3004, 2957, 2839, 1670, 1652, 1603, 1570, 1541, 1508, 1458, 1446, 1423, 1304, 1260, 1173, 1143, 1034, 1027, 998, 975, 864, 834, 797, 753, 733, 688, 597, 581, 532 cm^{-1} .

3k: **Z-3k** 和 **E-3k** 的混合物(**Z-3k** : **E-3k** = 1.5 : 1), 产率 48%, 无色固体^[14,24]. **Z-3k**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.68 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.43~7.46 (m, 3H), 6.98 (d, $J=12.5$ Hz, 1H), 6.48 (d, $J=12.5$ Hz, 1H), 2.87 (s, 3H). **E-3k**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.68 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 7.41~7.43 (m, 3H), 6.92 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 3.03 (s, 3H). **Z-3k** and **E-3k**: IR (KBr) ν : 3063, 2935, 2841, 1770, 1667, 1596, 1511, 1462, 1422, 1320, 1173, 1085, 1028, 995, 894, 813, 733, 658, 633, 571, 538 cm^{-1} .

3l: **Z-3l** 和 **E-3l** 的混合物(**Z-3l** : **E-3l** = 1.5 : 1), 产率 47%, 无色固体^[25]. **Z-3l**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.60 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.43~7.46 (m, 3H), 7.08 (d, $J=12.5$ Hz, 1H), 6.41 (d, $J=12.5$ Hz, 1H), 2.89 (s, 3H), 2.38 (s, 3H). **E-3l**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.58 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 7.41 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 6.88 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 3.13 (s, 3H), 2.37 (s, 3H). **Z-3l** and **E-3l**: IR (KBr) ν : 3028, 2927, 1674, 1606, 1558, 1512, 1456, 1412, 1298, 1223, 1183, 1131, 1039, 1020, 966, 820, 789, 765, 736, 690, 656, 623, 550 cm^{-1} .

6: **Z-6** 和 **E-6** 的混合物, 产率 66%, 无色固体. **E-6**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.68 (d, $J=8.5$ Hz, 2H),

7.53~7.55 (m, 2H), 7.38~7.40 (m, 3H), 7.23 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.41 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz) δ : 144.34, 141.08, 138.10, 132.39, 131.27, 130.16, 129.61, 129.08, 128.06, 127.58, 21.58. **E-6**: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.82 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.46~7.47 (m, 2H), 7.37~7.39 (m, 3H), 7.23 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.43 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz) δ : 144.45, 141.95, 137.72, 132.44, 131.14, 130.00, 129.71, 129.15, 127.71, 127.64, 21.63. **Z-6** and **E-6**: IR (KBr) ν : 3046, 1681, 1594, 1503, 1490, 1449, 1403, 1324, 1300, 1142, 1080, 1013, 818, 756, 686, 541, 520 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 260, 259, 211, 194, 179, 166, 139, 120, 103, 92(100), 77, 65, 51, 39; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{D}_2\text{O}_2\text{S}$ [$\text{M}^+ + \text{H}$] 261.0918, found 261.0921.

References

- [1] (a) Lai, C.; Xi, C.; Jiang, Y.; Hua, R. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 513.
(b) Xi, C.; Lai, C.; Chen, C.; Wang, R. *Synlett* **2004**, 1595.
- [2] For representative examples of Cu(I)-catalyzed addition of sulfonyl chlorides to olefins, see:
(a) Asscher, M.; Vofsi, D. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4962.
(b) Orochov, A.; Asscher, M.; Vofsi, D. *J. Chem. Soc., B* **1969**, 255.
(c) Sinnreich, J.; Asscher, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 1543.
(d) Orochov, A.; Asscher, M.; Vofsi, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 1000.
(e) da Silva Correa, C. M. M.; Waters, A. *J. Chem. Soc., C* **1968**, 1874.
- [3] For selected examples of Ru(II)-catalyzed addition of sulfonyl chlorides to olefins without extrusion of SO_2 , see:
(a) Kamigata, N.; Sawada, H.; Kobayashi, M. *Chem. Lett.* **1979**, 159.
(b) Kamigata, N.; Sawada, H.; Kobayashi, M. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3793.
(c) Kamigata, N.; Ozaki, J.; Kobayashi, M. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5045.
- [4] For peroxide-induced addition of sulfonyl chlorides to olefins, see: Kharash, M. S.; Zavist, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 964.
- [5] For the Ru(II)-catalyzed addition of perfluoroalkanesulfonyl chlorides to olefins with extrusion of SO_2 , see:
(a) Kamigata, N.; Fukushima, T.; Terakawa, Y.; Yoshida, M.; Sawada, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 627.
(b) Kamigata, N.; Fukushima, T.; Yoshida, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1559.
(c) Miura, M.; Hashimoto, H.; Itoh, K.; Nomura, M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 975.
(d) Dubbaka, S. R.; Vogel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7674.
- [6] (a) Liu, L. K.; Chi, Y.; Jen, K.-Y. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 406.
(b) Culshaw, P. N.; Walton, J. C. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6433.
- [7] For selected examples of Cu(I)-catalyzed addition of sulfonyl chlorides and bromides to alkynes or olefins, see:
(a) Amiel, Y. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 661.
(b) Amiel, Y. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3691.
(c) Amiel, Y. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3867.
For UV-initiated addition of sulfonyl iodides to acetylenes, see:

- (d) Truce, W. E.; Wolf, G. C. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1727.
(e) da Silva Correa, C. M. M.; Fleming, M. D. C. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 103.
- [8] (a) Liu, X.; Duan, X.; Pan, Z.; Han, Y.; Liang, Y. *Synlett* **2005**, 1752.
(b) Edwards, G. L.; Muldoon, C. A.; Sinclair, D. J. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7779.
(c) Eckenhoff, W. T.; Pintauer, T. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2010**, *52*, 1.
- [9] Muñoz-Molina, J. M.; Belderrain, T. R.; Pérez, P. J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 642.
- [10] (a) Percec, V.; Barboiu, B.; Kim, H.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 305.
(b) Lim, J.-C.; Kotani, J.; Suzuki, M.; Saegusa, T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2698.
- [11] Percec, V.; Kim, H.-J.; Barboiu, B. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8526.
- [12] (a) Mataunoto, H.; Nakano, T.; Ohkawa, K.; Nagai, Y. *Chem. Lett.* **1978**, 363.
(b) Mataumoto, H.; Ohkawa, K.; Ikemori, S.; Nakano, T.; Nagai, Y. *Chem. Lett.* **1979**, 1101.
(c) Kamigata, N.; Sawada, H.; Suzuki, N.; Kobavashi, M. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1984**, *19*, 199.
(d) Thommes, K.; Icli, B.; Scopelliti, R.; Severin, K. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6899.
- [13] For selected examples of Pd(II)-catalyzed addition of sulfonyl chlorides to olefins, see:
(a) Dubbaka, S. R.; Vogel, P. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2633.
(b) Dubbaka, S. R.; Zhao, D.; Fei, Z.; Volla, C. M. R.; Dyson, P. J.; Vogel, P. *Synlett* **2006**, 3155.
(c) Kamigata, N.; Yoshikawa, M.; Shimizu, T. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1998**, *134*~*135*, 11.
- [14] Deng, G.; Zou, J. *ARKIVOC* **2010**, (ii), 186.
- [15] (a) Allen, J. J.; Barron, A. R. *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, *39*, 935.
(b) Andrews, L. J.; Keefe, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5034.
(c) Wilcox Jr. C. F.; Gaal, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2453.
- [16] Létinois-Halbes, U.; Pale, P.; Berger, S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9185.
- [17] (a) Eujen, R.; Hoge, B.; Brauer, D. J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3160.
(b) Fukuzumi, S.; Ohkubo, K.; Zhu, W.; Sintic, M.; Khoury, T.; Sintic, P. J.; Wenbo, E.; Ou, Z.; Crossley, M. J.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9451.
- [18] Truce, W. E.; Simms, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2756.
- [19] For reviews of the structure and reactivity of vinyl radicals, see:
(a) Bentrude, W. G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1967**, *18*, 283.
(b) Books with editor: Singer, L. A. In *Selective Organic Transformations*, Vol. II, Ed.: Thyagarajan, B. S., John Wiley & Sons, New York, **1972**, p. 239.
(c) Simamura, O. *Top. Stereochem.* **1969**, *4*, 1.
- [20] Jenkins, P. R.; Symons, M. C. R.; Booth, S. E.; Swain, C. J. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3543.
- [21] Qian, H.; Huang, X. *Synthesis* **2006**, 1934.
- [22] Katrun, P.; Chiampanichayakul, S.; Korworapan, K.; Pohmakotr, M.; Reuyrakul, V.; Jaipetch, T.; Kuhakarn, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *29*, 5633.
- [23] Meth-Cohn, O.; Moore, C.; Taljaard, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 2663.
- [24] Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chianelli, D.; Montanucci, M. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4795.
- [25] Okuma, K. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1402.

(Qin, X.)